Beitrag zur Kenntnis der Gashydrate

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Georg-August-Universität zu Göttingen

---

Vorgelegt von

Gideon J. R. Krige

aus Stellenbosch, Süd-Afrika

1925 :: Verlag von Leopold Voss :: Leipzig

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann

Tag der mündlichen Prüfung: Mittwoch, 13. Mai 1925

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. 617

Inhalt.

1. Einleitung 5
2. Das Schwefeldioxydhydrat: 6
   a) Das SO_2-Hydrat ist eine Kristallart singulärer Zusammensetzung 6
   b) Die Zusammensetzung des SO_2-Hydrates 10
   c) Die Schmelzkurven des SO_2-Hydrates und des Eutektikums SO_2-Hydrat-Eis 14
3. Das Chloroformhydrat: 19
   a) Darstellung und Aufnahme von Erwärmungskurven desselben . . 19
   b) Die Schmelzkurven des $CHCl_3$-Hydrates und des Eutektikums $CHCl_3$-Hydrat-Eis 19
4. Über die Menge der eingeschlossenen Gase im Eis bei der spontanen Kristallisation der gesättigten wäßrigen Lösungen von O_2, N_2 und CO_2 22
5. Die Impfwirkung des Eises in gesättigten SO_2-Lösungen 23
6. Das Kohlensäurehydrat 24
   a) Darstellung und Messung der Dissoziationsspannung bei Temperaturen unter 0^0 24
   b) Die Bedingungen der spontanen Bildung des CO_2-Hydrates . . 26
7. Über die Möglichkeit des Auftretens von Gashydraten in höheren Schichten der Atmosphäre 27
8. Zusammenfassung 29

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548122_0108

1. Einleitung.

Unter Gashydraten versteht man feste kristallinische Verbindungen von Gasen oder flüchtigen organischen Flüssigkeiten mit Wasser, nicht dagegen Verbindungen wie H_2SO_3, H_2SO_4 oder NH_4OH, deren chemischer Charakter gegenüber dem der Komponenten stark verändert ist.

Einige wenige Beispiele sind: $Cl_2 \cdot 8H_2O$, $N_2O \cdot 6H_2O$, $PH_3 \cdot 6H_2O$, $Kr \cdot 5H_2O$, $CS_2 \cdot 6H_2O$ und $C_2H_5Br \cdot 6H_2O$.

Seit Davys Entdeckung des Chlorhydrates hat diese interessante Gruppe von Verbindungen die Aufmerksamkeit zahlreicher Forscher auf sich gezogen, so daß heute eine recht beträchtliche Literatur darüber vorliegt. Es läßt sich aus diesen Arbeiten eine Anzahl gemeinsamer Merkmale der Gashydrate ableiten.

Sie sind sämtlich ziemlich instabil infolge ihres hohen Dampfdrucks und schmelzen fast stets zu zwei flüssigen Schichten. Die Nichtmischbarkeit der Komponenten im flüssigen Zustande scheint daher eine wesentliche Bedingung ihrer Bildung zu sein. Wie aus den eingehenden Versuchen von Villard hervorgeht, scheint eine ganze Reihe von diesen Hydraten die gleiche Zusammensetzung, nämlich $X \cdot 6H_2O$, zu haben; die Kristalle sind soweit untersucht regulär und vermutlich auch isomorph, da ein Kriställchen eines beliebigen Hydrates impfend auf die Ausscheidung der anderen wirkt.

In der Literatur befinden sich bezüglich der stöchiometrischen Zusammensetzung der Gashydrate zahlreiche Unstimmigkeiten, so daß man nicht mit Bestimmtheit sagen kann, ob von einem Gase nur ein oder mehrere kristallinische Hydrate existieren oder ob die Hydrate Mischkristalle mit den sonst im System auftretenden festen Phasen eingehen.

Es war zunächst erwünscht festzustellen, ob die Gashydrate Kristalle singulärer Zusammensetzung sind, und wenn dies der Fall ist, ob nicht die Abweichungen in der Zusammensetzung von mangelhafter Reindarstellung herrühren, eine Annahme, die sehr nahe liegt, weil die fortschreitende Verbesserung der Versuchsmethoden zu immer niedrigeren Werten des Wassergehaltes geführt hat. Auch

ist eine Nachprüfung der angewandten Analysenmethoden nicht überflüssig.

Ferner sind die Gleichgewichtskurven der Gashydrate ($p-t$-Kurven) bis jetzt noch verhältnismäßig wenig untersucht worden. Gewöhnlich hat man sich begnügt mit der Ermittlung der Dreiphasenkurve, auf der das Hydrat in Gleichgewicht ist mit Dampf und der an ihm gesättigten wäßrigen Lösung.

Über den Verlauf der eutektischen Gleichgewichtskurven sind bis jetzt noch gar keine Versuche angestellt worden.

Es wurde daher in zwei Spezialfällen, nämlich für das SO_2-Hydrat und das $CHCl_3$-Hydrat der Verlauf dieser Gleichgewichtskurven näher untersucht.

Die Untersuchung des CO_2-Hydrates war deswegen von Interesse, weil man mit der Möglichkeit des Auftretens dieses Hydrates in höheren Schichten der Atmosphäre rechnen muß.

2. Das Schwefeldioxydhydrat.

a) Das Schwefeldioxydhydrat ist eine Kristallart singulärer Zusammensetzung.

Die Literaturangaben über die Zusammensetzung des SO_2-Hydrates, das sich aus gesättigten SO_2-Lösungen bei etwa 0^0 ausscheidet, widersprechen sich vielfach, so daß man wohl mit Recht fragen darf, ob der Fehler in den angewandten Analysenmethoden liegt, oder ob das SO_2-Hydrat tatsächlich eine solche beliebig wechselnde Zusammensetzung hat; oder schärfer ausgedrückt: Handelt es sich um eine oder mehrere Verbindungen, die den Gesetzen der konstanten und multiplen Proportionen gehorchen, um Mischkristalle oder Gemenge.

Die Analysen des SO_2-Hydrates haben zu Formen geführt, die von $SO_2 \cdot 6H_2O$ bis $SO_2 \cdot 15H_2O$ variieren.[1]) Durch die noch zu besprechenden Untersuchungen wird bewiesen, daß diese Abweichungen durch Wasser bzw. Eisbeimischung bedingt sind. Trotzdem war es zunächst nicht zu erwarten, daß diese ungeheuren Schwankungen in dem Wassergehalt z. B. $SO_2 \cdot 6H_2O$ bis $SO_2 \cdot 15H_2O$ nur auf diesen Grund zurückzuführen sind. Es wurde daher versucht festzustellen, ob das SO_2-Hydrat eine Kristallart singulärer Zusammensetzung ist oder nicht. Diese Frage läßt sich bei konstanter Temperatur leicht durch Messung der Dissoziationsspannung in

[1]) Vgl. S. 10.

Abhängigkeit von der Hydratmenge entscheiden. Denken wir z. B. an das $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, das beim Stehenlassen über konzentrierter H_2SO_4 stufenweise seine Zusammensetzung ändert.[1]) Es bilden sich nacheinander $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, $CuSO_4 \cdot 1H_2O$ und schließlich $CuSO_4$. Ein solcher Zerfall, der sich erst durch wiederholtes Abpumpen des Dampfes merkbar machen würde, könnte vielleicht auch beim SO_2-Hydrat vorliegen. Es wurden daher Messungen der Dissoziationsspannung des SO_2-Hydrates bei einer konstanten Temperatur ausgeführt und festgestellt, inwieweit diese Spannung von der vorhandenen Menge Hydrat und SO_2-Lösung bzw. Eis abhängig ist.

Das Hydrat wurde durch Einleiten von SO_2 in Wasser von 0^0 erhalten. Die Ausscheidung des Hydrates blieb jedoch oft aus; dann mußte die gesättigte Lösung mit zuvor bereiteten Hydratkristallen oder Eis[2]) geimpft werden. Die so erhaltenen Kristalle sind regulär, und da sie sich immer am Boden des Gefäßes ansammeln, sind sie leicht vom oben schwimmenden Eise zu unterscheiden.

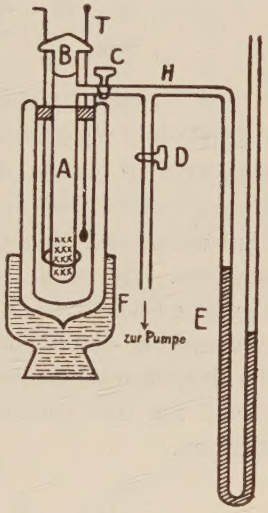

Fig. 1.

Der Apparat, der zur Messung der Dissoziationsspannung des Hydrates benutzt wurde, ist in Fig. 1 abgebildet.

Die ersten Messungen wurden bei 0^0 gemacht. Hierzu wurde das abgenutschte und abgepreßte Hydrat in das Glasgefäßchen *A* eingefüllt, das mit einem geschliffenen Stopfen *B* versehen war, und durch das *T*-Stück *H* mit dem Manometer *E* in Verbindung stand. Dieses Gefäß *A* befand sich in einem Dewarbecher *F*, der mit Wasser und zerkleinertem Eis beschickt war. Um die Luft vollständig durch SO_2 zu verdrängen, wurde bei geschlossenem Hahn *C* der Apparat einige Male evakuiert und darauf durch langsames Öffnen von *C* mit SO_2 aus *A* nachgespült. Jetzt wurde bei offenem Hahn *C* das SO_2 langsam abgepumpt bis auf eine Spannung von etwa 200 mm und dann *D* geschlossen. Die Spannung wurde jede halbe Minute gemessen bis schließlich Gleichgewicht sich ein-

[1]) Tammann, Heterogene Gleichgewichte, S. 162, 1924.

[2]) Für eine Erklärung dieser Impfwirkung vgl. S. 23.

gestellt hat. Dies geschah meistens im Laufe von einer halben bis einer Stunde. Diese Operation wurde wiederholt bis zum Verschwinden des letzten Hydratrestes. Einer von diesen Versuchen ist in Fig. 2 dargestellt.

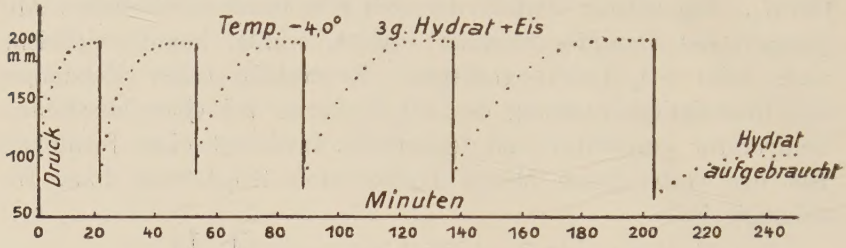

Fig. 2.

In gleicher Weise wurden bei verschiedenen Temperaturen oberhalb und unterhalb 0° Messungen ausgeführt. Für die Messungen unterhalb 0° wurde das Dewargefäß mit einer gesättigten NaCl-Lösung gefüllt und die Temperatur durch Nachwerfen von kleinen Eisstücken und dauerndes Rühren bis auf etwa $^1/_{10}$ 0° konstant gehalten. Es wurde auch öfters gleich nach dem Abpumpen des Dampfes das Gefäß *A* aus dem Bade herausgezogen, um es zu erwärmen bis die Spannung oberhalb der Dissoziationsspannung für die betreffende Badtemperatur gestiegen war, und dann sofort wieder ins Bad gebracht. Hierdurch wurden Kurven wie in Fig. 3 erhalten.

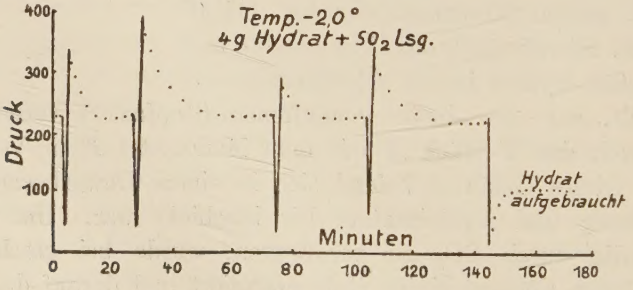

Fig. 3.

In diesem Falle bildet sich aus dem überschüssigen SO_2 und der SO_2-Lösung wieder Hydrat. Wie aus der Figur zu ersehen ist, stellt sich auch hier ein konstanter Gleichgewichtsdruck ein.

Die Gesamtergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Temp.	Gleichgewichtsdruck nach						Mittelwert
	Einmaligem Abpumpen	2maligem Abpumpen	3maligem Abpumpen	4maligem Abpumpen	5maligem Abpumpen	6maligem Abpumpen	
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
10,0°	1188,0	1188,0	**1005,0**	—	—	—	1188,0
8,2°	884,0	—	—	—	—	—	884,0
7,4°	808,0	—	—	—	—	—	808,0
5,2°	584,0	582,5	583,0	**210,0**	10,5	—	583,2
3,6°	455,5	—	—	—	—	—	455,5
2,4°	392,0	391,0	391,5	391,0	**312,0**	**26,5**	391,5
0,0°	305,0	303,5	303,5	303,0	303,0	**199,5**	303,6
— 2,0°	231,5	232,0	231,5	231,0	231,0	**110,0**	231,4
— 3,0°	209,0	208,0	208,0	208,0	209,0	**205,0**	208,4
— 4,0°	194,5	195,5	194,5	195,0	194,5	**78,5**	194,8
— 8,0°	149,5	150,0	149,0	150,0	149,5	**72,0**	149,8
—12,0°	127,0	128,0	126,5	127,0	**95,5**	—	127,1

Die fettgedruckten Zahlen entsprechen nicht mehr Drucken des Dreiphasensystems, sondern Dampfdrucken von Zweiphasensystemen, aus denen das Hydrat verschwunden war.

Aus der Tabelle ergibt sich, daß die Dissoziationsspannung des SO_2-Hydrates bei einer konstanten Temperatur innerhalb der Fehlergrenzen konstant bleibt, und ganz unabhängig ist von der vorhandenen Menge der Phasen. Es liegt also eine Kristallart von kon-

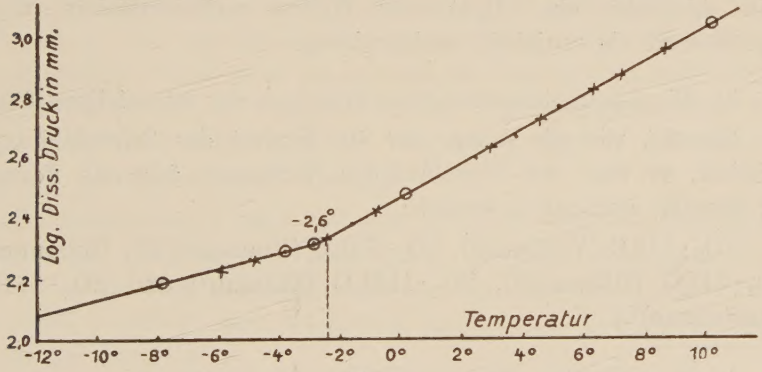

Fig. 4.

stanter Zusammensetzung vor. Die Bildung von SO_2-ärmeren oder reicheren Hydraten ist ausgeschlossen, da sonst der Gleichgewichtsdruck sich beim Abpumpen des Dampfes stufenweise hätte ändern müssen.

In Fig. 4 sind die Logarithmen der Mittelwerte der gefundenen Dissoziationsdrucke in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen, und zwar sind die Messungen Roozebooms[1]) durch Kreuze angegeben, die neuen Messungen durch Punkte, und diejenigen Messungen, die mit denen von Roozeboom zusammenfallen, durch einen Punkt umgeben von einem Kreis.

Es ergeben sich zwei logarithmische Gerade, die sich bei der eutektischen Temperatur von $-2{,}6^0$ schneiden.

Die Gleichungen dieser Geraden sind:

1. $t = 16{,}75\ (\log p + 0{,}4179)$ oberhalb $-2{,}6^0$
2. $t = 41{,}60\ (\log p + 0{,}4904)$ unterhalb $-2{,}6^0$,

wo p in Atmosphären ausgedrückt ist.

Die schöne Übereinstimmung zwischen den Messungen Roozebooms und den neuausgeführten Messungen zeigt, daß in beiden Fällen das gleiche Hydrat untersucht wurde. Dagegen ist es zweifelhaft, ob Schönfeld[7]) überhaupt das reine SO_2-Hydrat in der Hand gehabt hat, weil der Schmelzpunkt von $-2{,}0^0$, den er für das Hydrat angibt, ungefähr der eutektischen entspricht. Die zu niedrigen Schmelztemperaturen, die Döpping[5]), Pierre und Delarive[6]) angeben, $-3{,}4^0$, $-4{,}0^0$ und $-4{,}5^0$, sind wahrscheinlich durch Verunreinigungen wie H_2SO_4 verursacht.

Die Vermutung Döppings, daß aus dem Filtrat des SO_2-Hydrates beim Abkühlen ein SO_2-ärmeres Hydrat auskristallisiert, wurde geprüft und als unrichtig nachgewiesen.

b) Die Zusammensetzung des Hydrates der schwefeligen Säure.

Obwohl, wie wir sahen, nur ein Hydrat des Schwefeldioxyds existiert, so sind von verschiedenen Verfassern folgende Formeln für dasselbe angegeben worden:

$SO_2 \cdot 6H_2O$ (Villard)[2]), $SO_2 \cdot 7H_2O$ (Roozeboom[3]), Geuther)[4]), $SO_2 \cdot 9H_2O$ (Döpping)[5]), $SO_2 \cdot 11H_2O$ (Pierre)[6]) und $SO_2 \cdot 15H_2O$ (Schönfeld)[7].)

---

[1]) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* **3** (1884), 34; **4** (1885), 67.
[2]) *Ann. Chim. et Phys.* (7), **11** (1897), 374.
[3]) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* **3** (1884), 218.
[4]) *Liebigs Ann.* **224** (1884), 218.
[5]) *Petersb. Acad. Bull.* VII, 100; J.-B. S. 369, 1847—1848.
[6]) *Ann. Chim. et Phys.* (3) **23** (1848), 416.
[7]) *Liebigs Ann.* **95** (1855), 19.

Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß man das Hydrat nicht vollständig von seiner gesättigten Lösung durch Abnutschen und Abpressen trennen kann. Die wasserärmste Formel stammt von VILLARD, der das Hydrat nicht aus einer wäßrigen Lösung ausscheiden ließ, sondern aus einer Lösung in flüssigem SO_2, und es dann durch richtige Wahl der Temperatur und des Drucks in ein Gebiet gebracht hat, wo es nur neben Dampf bestehen konnte.

Man kann sich leicht davon überzeugen, daß ein aus wäßriger Lösung ausgeschiedenes Präparat von SO_2-Hydrat noch etwa 40% gesättigter Lösung enthält, wenn man eine Erwärmungskurve des unter die eutektische Temperatur von $-2{,}6^0$ abgekühlten Hydrates aufnimmt. Eine derartige Erwärmungskurve ist in Fig. 5 aufgezeichnet. Bei $-2{,}6^0$ tritt ein ausgeprägter Haltepunkt auf, dessen Zeitdauer die Menge der dem Hydrat adhärierenden Menge der gesättigten Lösung auf etwa 40% zu schätzen erlaubt. Der zweite Haltepunkt liegt bei $7{,}1^0$, der Zersetzungstemperatur des Hydrates in einem offenen Gefäß.

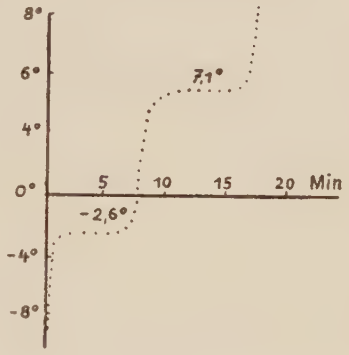

Fig. 5.

Zur Analyse des aus wäßriger Lösung ausgeschiedenen SO_2-Hydrates ist die Bestimmung der Gesamtmengen des Wassers und der schwefligen Säure nicht hinreichend, sondern es muß noch außerdem bestimmt werden, welcher Bruchteil des Präparates beim Abkühlen unterhalb $-2{,}6^0$ in Form von reinem Hydrat und welcher in Form des Eutektikums vorliegt.

Zu diesem Zweck kann man das Präparat unter die eutektische Temperatur von Eis und SO_2-Hydrat abkühlen und dann eine p, t-Kurve für eine abgewogene Menge des Präparates aufnehmen. Aus dem Δp-Wert der p, t-Kurve kann man unter Anwendung der beiden Formeln[1]):

$$\Delta v_T = \Delta p_T \cdot \frac{\Delta S}{\Delta p} v \tag{1}$$

$$\Delta v_{p,T} = \Delta v_T - \Delta p_T \cdot \frac{d_T v''}{d p} \tag{2}$$

[1]) *Z. phys. Chem.* **80** (1912), 751.

den Δv-Wert für das Schmelzen des Eutektikums in dem Gemenge von Hydrat und Eutektikum ermitteln. Vorausgesetzt, daß für das Eutektikum der entsprechende Δv-Wert pro g bekannt ist, ist dadurch auch die Menge des Eutektikums gegeben. Dieser wurde durch Bestimmung einer p,t-Kurve für eine SO_2-Lösung, deren Zusammensetzung der des Eutektikums entspricht, ermittelt und zu 0,0931 ccm/g bei 310 kg/qcm und $-4{,}8^0$ gefunden. Nach Bridgman[1]) hat das Eis I bei 310 kg/qcm und der entsprechenden Schmelztemperatur von $-2{,}4^0$ ein $\Delta v = 0{,}0952$ ccm/g. Dieser Wert ist nur um 2,2% größer als der Δv-Wert für das Eutektikum. Die Parallelität der Schmelzkurven für Eis I und das Eutektikum (s. S. 17) und die Tatsache, daß beide etwa die gleiche Schmelzwärme haben, deuten auch auf einen annähernd gleichen Δv-Wert für beide hin, weil:

$$\frac{R\,p_{\text{Eis I}}}{\Delta v_{\text{Eis I}} \cdot T} = \frac{dp}{dT} = \frac{R\,p_{\text{Eutek.}}}{\Delta v_{\text{Eutek.}} \cdot T}$$

$$\text{d. h. } \Delta v_{\text{Eis I}} = \Delta v_{\text{Eutek.}}.$$

Man kann daher bei der Bestimmung der Menge des Eutektikums den um 2,2% korrigierten Δv-Wert für Eis I anwenden.

Die eutektische Schmelze enthält bei $-2{,}6^0$ und 1 kg/qcm 0,0854 g SO_2 auf 1 g Wasser. Da in den ausgeführten Versuchen das eutektische Schmelzen gewöhnlich erst bei etwa $-4{,}0^0$ und 250 kg/qcm beendet war, so muß man den Einfluß des Druckes und der Temperatur auf seine Konzentration berücksichtigen. Die Konzentrationsänderungen einer eutektischen Schmelze bei Änderung von Druck und Temperatur wird angegeben durch die Gleichung:

$$\Delta x = \left(\frac{dx}{dp}\right)_T \cdot \Delta p + \left(\frac{dx}{dT}\right)_p \cdot \Delta T.$$

Zwischen $\left(\frac{dx}{dp}\right)$ und $\left(\frac{dx}{dT}\right)_p$ besteht die Beziehung:

$$\frac{dT}{dp} = -\frac{\left(\frac{dx}{dp}\right)_T}{\left(\frac{dx}{dT}\right)_p}.$$

---

[1]) *Z. anorg. Chem.* **77** (1912), 401.

Nun läßt sich $\left(\frac{dx}{dp}\right)_T$ nach der Roozeboomschen[1]) Formel:

$$\frac{dlx}{dp} = -\frac{\Delta v}{RT}$$

berechnen und da

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_x = \frac{T \cdot \Delta v}{Rp}$$

ist, so ist auch $\left(\frac{dx}{dT}\right)_p$ bekannt.

Nach den obigen Gleichungen läßt sich die Konzentration der eutektischen Schmelze bei $-4{,}2^0$ und 263 kg/qcm zu 0,08534 g SO_2 auf 1 g H_2O berechnen. Die Zusammensetzung ändert sich also nur um den zu vernachlässigenden Wert von 0,1%.

Hat man daher durch Aufnahme einer p,t-Kurve die Menge des Eutektikums bestimmt, so ist auch die darin enthaltene SO_2-Menge bekannt. Um jetzt die Zusammensetzung des reinen Hydrates

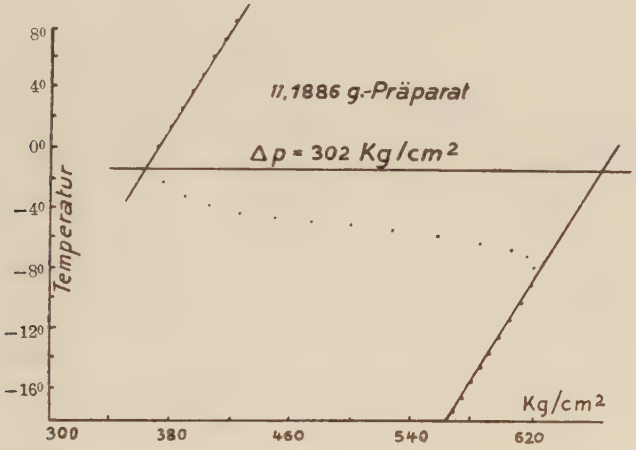

Fig. 6.

zu ermitteln, braucht nur noch der Gesamt-SO_2-Gehalt des Präparates bestimmt zu werden. Hierzu wird gleich nach der Aufnahme der p,t-Kurve das Präparat, durch Abkühlung der Bombe auf -15^0 wieder eingefroren, der Druck erniedrigt, die Bombe geöffnet und das Glasgefäßchen mit dem Präparat in eine mit Bromwasser gefüllte Stöpselflasche gebracht. Nachdem das Hydrat vollständig zu H_2SO_4 oxydiert war, wurde das überschüssige Brom durch Kochen verjagt und die H_2SO_4 gravimetrisch bestimmt.

[1]) Heterogene Gleichgewichte 2_1, S. 398.

Es wurden drei Analysen ausgeführt. In Fig. 6 ist eine von den p,t-Kurven zur Bestimmung der Menge des Eutektikums in 11,1886 g des Präparates wiedergegeben.

Die Gesamtergebnisse sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellt:

Tabelle 1.

Analyse	$\frac{\Delta s}{\Delta p}$	Eutekt. Schmelzen beendet bei	Entsprech. Schmelzp. des Eises I	Δv für Eis I nach BRIDGMAN	Korrigiertes Δv für das Eutek.
1	0,003205	236 kg/qcm	— 1,8°	— 0,0940 ccm/g	— 0,0919 ccm/g
2	0,003120	364 kg/qcm	— 2,95°	— 0,0965 ccm/g	— 0,0944 ccm/g
3	0,003163	270 kg/qcm	— 2,0°	— 0,0945 ccm/g	— 0,0924 ccm/g

Tabelle 2.

		Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3
1	Abgewogene Menge Hydrat + Eutektikum	12,1376 g	11,1886 g	12,9725 g
2	Gesamt-SO_2-Gehalt . . .	2,5580 g	2,6415 g	2,9251 g
3	Δp für das Eutektikum .	— 368 kg/qcm	— 302 kg/qcm	— 360 kg/qcm
4	Berechn. Menge Eutektikum	6,6090 g	5,1440 g	6,3480 g
5	Menge des Hydrates . . .	5,5286 g	6,0446 g	6,6245 g
6	Berechnete Menge SO_2 im Eutektikum	0,5201 g	0,4049 g	0,4996 g
7	Menge SO_2 im Hydrat . .	2,0379 g	2,2366 g	2,4255 g
8	Menge H_2O im Hydrat .	3,4907 g	3,8080 g	4,1990 g
9	Zusammensetzung des Präparates	$SO_2 \cdot 13{,}3\ H_2O$	$SO_2 \cdot 11{,}5\ H_2O$	$SO_2 \cdot 12{,}2\ H_2O$
10	Zus. des Hydrates berechn. mittels Δv für Eis I .	$SO_2 \cdot 6{,}09\ H_2O$	$SO_2 \cdot 6{,}07\ H_2O$	$SO_2 \cdot 6{,}16\ H_2O$
11	Zus. des Hydrates berechn. mittels korr. Δv von Eis I	$SO_2 \cdot 5{,}87\ H_2O$	$SO_2 \cdot 5{,}92\ H_2O$	$SO_2 \cdot 5{,}96\ H_2O$

Die Formel für das SO_2-Hydrat ergibt sich also zu:

$$SO_2 \cdot 6H_2O.$$

Diese Formel stimmt mit der von VILLARD angegebenen überein, weil VILLARD das Hydrat aus einer Lösung desselben in flüssigem SO_2, das sich leicht verflüchtigt, während das Hydrat ohne Beimengung von eutektischer Lösung zurückbleibt, dargestellt hat.

c) Die Schmelzkurven des SO_2-Hydrates und des Eutektikums SO_2-Hydrat-Eis.

Die Schmelzkurve des SO_2-Hydrates, auf der das Hydrat im Gleichgewicht ist mit einer gesättigten Lösung von SO_2 im Wasser und einer gesättigten Lösung von Wasser im flüssigen SO_2, ist von

Roozeboom[1]) bis zu Drucken von 250 Atmosphären verfolgt worden. Da die Schmelzkurve in diesem Druckintervall eine erhebliche Krümmung zur p-Axe zeigt, dürfte das Maximum schon bei einem verhältnismäßig niedrigen Druck auftreten.

Um die Schmelzkurve des SO_2-Hydrates und gleichzeitig auch die des Eutektikums zu höheren Drucken zu verfolgen, wurden von dem aus wäßriger Lösung auskristallisierten Hydrat mit dem Druckapparat eine Reihe von p,t-Kurven aufgenommen. Im wesentlichen wurde so verfahren, wie Tammann und Block[2]) die Schmelzkurve des Glaubersalzes festgelegt haben. Die p,t-Kurven wurden immer in dem Temperaturintervall von -14^0 bis etwa 30^0 aufgenommen, und bei Anfangsdrucken, die zwischen 300 und 3000 kg/qcm lagen. Für diejenigen p,t-Kurven des Hydrates mit Anfangsdrucken oberhalb 1200 kg/qcm wurden, um zu niedrige Temperaturen und auch das Auftreten von Eis III[3]) zu vermeiden, die p,t-Kurven des Eutektikums erst bei niedrigen Drucken aufgenommen, und der Druck, nachdem das Eutektikum geschmolzen war, auf oberhalb 1200 kg/qcm gesteigert. Für jeden Versuch wurde das Glasgefäßchen mit etwa 13 g Hydrat befeuchtet, mit gesättigter Lösung beschickt, mit einem Hg-Verschluß versehen und bei -15^0 in die Stahlbombe hineingebracht. Die Erhitzungsgeschwindigkeit betrug im allgemeinen $0{,}1^0$ pro Minute.

Die so erhaltenen p,t-Kurven haben sämtlich den gleichen Typus. Die nachstehende Kurve (Fig. 7), die für 12,10 g Präparat aufgenommen wurde, soll als Beispiel dienen (s. S. 16).

Man kann die fünf Wendepunkte, die auf der Kurve auftreten, folgendermaßen erklären:

Beim Erwärmen steigt der Druck von -12^0 langsam an, weil die mittlere kubische Ausdehnung für Hg, Rizinusöl und festes SO_2-Hydrat größer ist als die der Eisenbombe. Ist die Temperatur auf t_1 gestiegen, so beginnt das Eutektikum, bestehend aus viel Eis und wenig Hydrat, zu schmelzen, und zwar unter Volumenverkleinerung. Daher fällt der Druck bis die Temperatur t_2, wo das Schmelzen des Eutektikums beendet ist, erreicht ist.

Nachdem das Eutektikum geschmolzen ist, beginnt die Auflösung des überschüssigen Hydrates in der eutektischen Lösung, die da-

[1]) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* **3** (1884), 39.
[2]) *Z. phys. Chem.* **82** (1913), 403.
[3]) Tammann, Aggretgatzustände S. 155, 1923.

durch bei steigender Temperatur SO_2 reicher wird. Wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, stimmt auch der Befund Roozeboooms[1]) auf der Dreiphasenkurve für Hydrat, eine gesättigte SO_2-Lösung und Dampf hiermit überein.

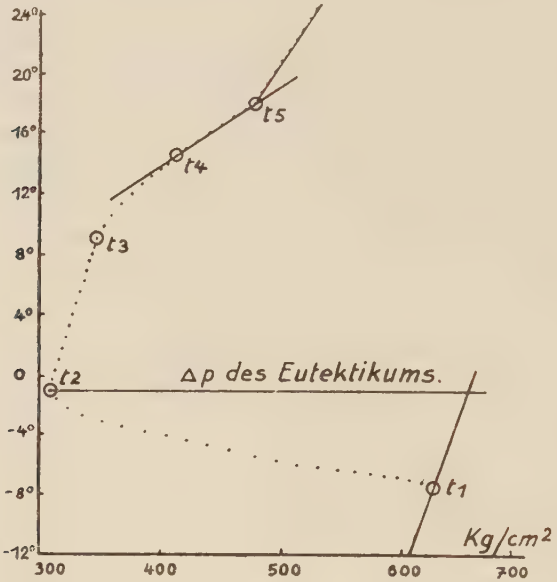

Fig. 7.

Temperatur	Konz. der SO_2-Lösung, die neben dem SO_2-Hydrat existieren kann
0°	2,84 Mole-Proz. SO_2
4	3,66 „ „ „
8	5,10 „ „ „
12,1	8,02 „ „ „

Zwischen 8° und 10° beginnt diese Löslichkeit des $SO_2 \cdot 6H_2O$ in seiner wäßrigen Lösung stärker zuzunehmen als bei tiefer Temperatur. Infolgedessen wird der dp/dt Wert beim Überschreiten von t_3 etwas größer, und noch größer wird derselbe beim Überschreiten des Punktes t_4, weil hier die SO_2-Lösung an Hydrat gesättigt ist und das überschüssige Hydrat in flüssige schweflige Säure und in seine gesättigte Lösung zerfällt. Durch diesen Punkt t_4 geht also die Schmelz- oder Dreiphasenkurve des SO_2-Hydrates. Dieses Schmelzen des Hydrates ist erst im Punkte t_5 beendet.

[1]) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* **3** (1884), 544.

Die erhaltenen p,t-Kurven sind in Fig. 8 aufgezeichnet. Man sieht, daß die Schmelzkurve des Eutektikums, die durch die Punkte t_1 gelegt ist, mit steigendem Druck fällt, und daß sie fast parallel der Schmelzkurve von Eis I verläuft mit einer kleinen Konvergenz nach steigenden Drucken hin. Bei sehr langsamer Temperatursteigerung sollte der Teil $t_1 - t_2$ der p,t-Kurven mit der Schmelzkurve des Eutektikums zusammenfallen. Obwohl die Temperatur

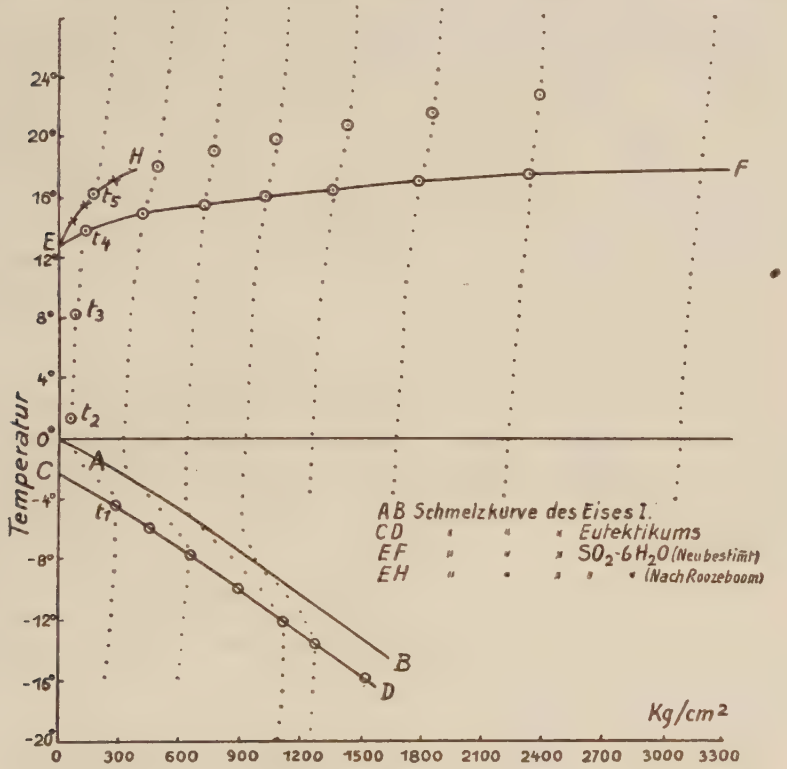

Fig. 8.

nur um 0,1 ° pro Minute gesteigert wurde, war dies nicht zu erreichen, sondern die Schmelzkurve liegt immer etwas unterhalb der Temperatur des Endes der Schmelzung.

Betrachtet man die Schmelzkurve des Hydrates ($E\,F$), die durch die Punkte t_4 gelegt ist, so sieht man, daß mit steigendem Druck die dt/dp-Werte zwischen den Punkten t_4 und t_5 immer größer und die Knicke im Punkte t_4 immer undeutlicher werden. Bei 3100 kg/qcm ist ein Knick beim Überschreiten des Punktes t_4 nicht mehr zu er-

kennen, ein Zeichen dafür, daß hier der Δv-Wert beim Schmelzen des $SO_2 \cdot 6H_2O$ sehr nahezu gleich Null ist. Bei diesem Druck muß daher das Maximum der Schmelzkurve des $SO_2 \cdot 6H_2O$ liegen.

Die Punkte auf der Kurve $E\,H$ sind von Roozeboom[1]) bestimmt. Er brachte in das Rohr des Cailletetapparates SO_2-Gas und wenig Wasser, verkleinerte das Volumen, bis der Dampf vollständig verschwunden war, und nur ein Gemenge von Hydrat und flüssigem SO_2 im Rohr zu sehen war. Darauf bestimmte er bei unveränderlichem Druck die Badtemperatur, bei der das Hydrat sichtlich schmolz. Hierbei mußte durch Schmelzen die Temperatur im Gemenge von Hydrat und flüssigem SO_2 unter die Badtemperatur sinken. Infolgedessen liegen seine Gleichgewichtspunkte bei zu hohen Temperaturen. Sie fallen aber auf die Kurve, die durch die Temperaturen des Endes des Schmelzens (t_5) gehen. Die Kurve des Endes des Schmelzens verläuft ja auch aus demselben Grunde bei höheren Temperaturen als die des Beginns des Schmelzens.

Aus den aufgenommenen p,t-Kurven kann man leider keine genauen Δv-Werte für das $SO_2 \cdot 6H_2O$ berechnen. Hierzu mußte man wissen, wieviel Hydrat in dem Temperaturintervall $t_4 - t_5$ schmilzt. Diese Hydratmenge läßt sich nur annähernd berechnen, da beim Erwärmen die eutektische Lösung Hydrat bis zum Punkte t_4 aufgelöst hat.

Aus den p,t-Kurven 1 und 2 wurde der Δv-Wert berechnet:

Menge Hydrat + Eutek.	Ber. Menge Eutek.	Menge Hydrat übrig bei t_4	Δp für diese Menge Hydrat	$(\Delta v)_{p\,t}$	p	t
11,65 g	5,16 g	1,03 g	21 kg/qcm	0,049 ccm/g	130 kg/qcm	13,8°
12,15 g	4,92 g	1,11 g	20 kg/qcm	0,035 ccm/g	410 kg/qcm	14,4°

Roozeboom[2]) fand für das trockene $SO_2 \cdot 6H_2O$ die Dichte 1,20 und Geuther[3]) für das geschmolzene Hydrat bei 14° die Dichte 1,147. Daraus ergibt sich der angenäherte Wert von Δv zu 0,0377 ccm/g.

---

[1]) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* **3** (1884), 42.

[2]) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* **3** (1884), 57.

[3]) *Ann.* **224**, (1884), 218.

3. Das Chloroformhydrat.

a) Darstellung des Hydrates und Aufnahme von Erwärmungskurven desselben.

Nach Chancel und Parmentier[1]) bilden sich aus einem Gemenge von $CHCl_3$ und H_2O beim Abkühlen etwas unterhalb 0^0 und kräftigem Schütteln Kriställchen des $CHCl_3$-Hydrates, die sich in Form von weißen Flocken am Boden der Flasche ansammeln. Die Zusammensetzung haben die Autoren zu $CHCl_3 \cdot 18H_2O$ bestimmt.

Zur Herstellung größerer Mengen des $CHCl_3$-Hydrates verfährt man am besten in der Weise, daß man die auf 0^0 abgekühlten Schichten von $CHCl_3$ und H_2O mit zuvor bereiteten Hydratkristallen impft und dann stark schüttelt. Hierzu muß man wenig H_2O und $CHCl_3$ unterhalb 0^0 abkühlen und schütteln, bis infolge der verhältnismäßig großen Kernzahl das instabile Eis sich ausscheidet. Dieses geht dann bei weiterem Schütteln in die stabileren Kristalle des $CHCl_3$-Hydrates über.

Die so erhaltenen Kristalle sind dreieckige Blättchen, deren Ecken häufig abgestumpft sind und die eine auffallende Ähnlichkeit mit den Kristallen des SO_2-Hydrates zeigen. Da sie keine Doppelbrechung zeigen und spezifisch schwerer sind als Wasser, sind sie leicht vom Eise zu unterscheiden. Nachdem das $CHCl_3$ sich vollständig mit dem Wasser umgesetzt hat, wird der größte Teil der Lösung abgegossen und das Hydrat durch Abnutschen und Abpressen auf Filtrierpapier oder Ton von seiner gesättigten Lösung getrennt. Die so erhaltenen Präparate enthalten immer noch erhebliche Mengen gesättigter Lösung. Nimmt man eine Erwärmungskurve auf, so findet man bei $0{,}2^0$ einen ausgeprägten Haltepunkt. Der zweite Haltepunkt liegt bei $2{,}2^0$; dieser entspricht der Schmelztemperatur des $CHCl_3$-Hydrates, ersterer dagegen der eutektischen Temperatur. Bei $2{,}2^0$ zerfällt das Hydrat in zwei gesättigte Lösungen von Wasser in Chloroform und von Chloroform in Wasser. Nach den Haltezeiten bei $0{,}2^0$ und $2{,}2^0$ zu urteilen, enthalten die Präparate in der Regel 30—40% Wasser. Die angegebene Formel dürfte daher einem zu großen Wassergehalt entsprechen.

b) Die Schmelzkurven des $CHCl_3$-Hydrates und des Eutektikums $CHCl_3$-Hydrat-Eis.

Die Schmelzkurve des $CHCl_3$-Hydrates, auf der das Hydrat im Gleichgewicht ist mit zwei gesättigten Lösungen von Wasser im

[1]) *Z. analyt. Chem.* **25** (1886), 118.

flüssigen Chloroform und von Chloroform in Wasser, und die Schmelzkurve des Eutektikums, auf der das Hydrat im Gleichgewicht ist mit Eis und einer Lösung von $CHCl_3$ im Wasser, wurden dadurch festgelegt, daß man für bekannte Mengen von $CHCl_3$-Hydrat, durchfeuchtet mit gesättigter Lösung, p,t-Kurven bestimmte. Es wurde im wesentlichen so verfahren, wie bei der Feststellung der Schmelzkurven des $SO_2 \cdot 6H_2O$ und seines Eutektikums. Die so erhaltenen p,t-Kurven sind in Fig. 9 wiedergegeben.

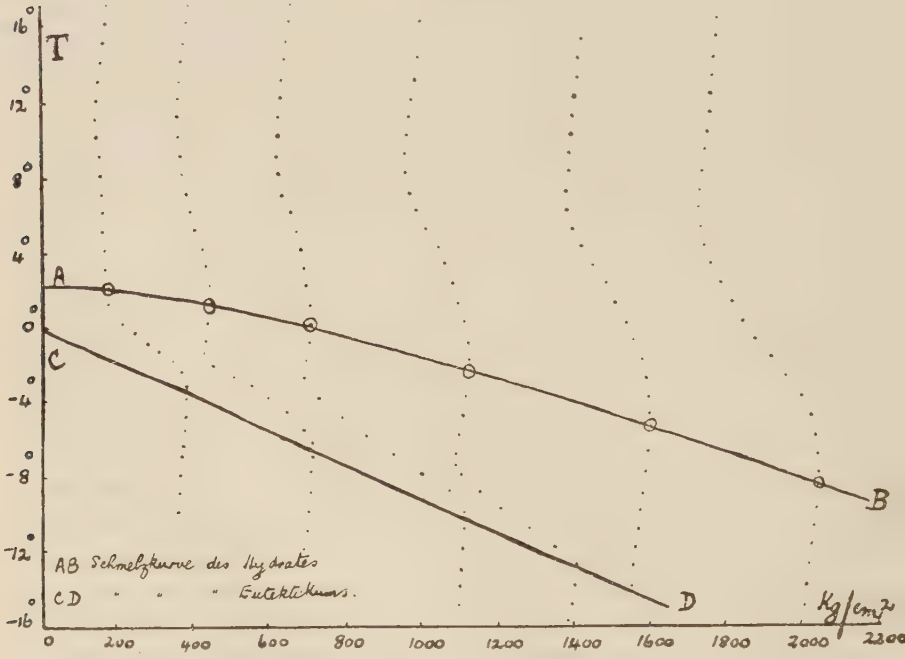

Fig. 9.

Man sieht, daß der Druck beim Erwärmen langsam steigt, bis die Temperatur, bei der das Eutektikum anfängt zu schmelzen, erreicht ist. Da das eutektische Gemenge fast aus reinem Eis besteht, ist sein Schmelzen von einer erheblichen Druckabnahme begleitet.

Nachdem das Eutektikum geschmolzen ist, ändert sich der Druck mit steigender Temperatur nur wenig, und zwar auf einer Geraden, die mit steigender Temperatur nach höheren Drucken verläuft. Wenn die Schmelzkurve des Hydrates erreicht ist, so vergrößert sich der dt/dp-Wert, geht durch den Wert ∞, um dann zu negativen Werten überzugehen. Die p,t-Kurven geben also den

Beginn des Schmelzens des Hydrates an in dem Punkte, in dem die Abweichung von dem geraden Stück der p,t-Linie beginnt. Diese Abweichung ist bei höheren Drucken deutlicher zu erkennen als bei kleineren Drucken, weil mit steigendem Druck die Volumenkontraktion beim Schmelzen des Hydrates wächst.

Die Löslichkeit des $CHCl_3$-Hydrates in Wasser ist sehr gering, und ebenso die Löslichkeit des flüssigen Chloroforms. Infolgedessen ist die Konzentrationsänderung der gesättigten Lösung auf der Schmelzkurve auch nur eine sehr geringe, und daher fehlen jene Richtungsänderungen, die bei den p,t-Kurven des $SO_2 \cdot 6H_2O$ auf schnelle Löslichkeitsänderungen des Hydrates zurückzuführen sind.

Die eutektische Kurve $C\,D$ verläuft etwas unterhalb der Schmelzkurve des Eises I. Bei $p = 0$ liegt sie 0,2° und bei $p = 1500$ kg/qcm 0,65° unterhalb der Schmelzkurve des Eises I.

Wie aus der Figur zu ersehen ist, fällt die Schmelzkurve des $CHCl_3$-Hydrates ($A\,B$) mit steigendem Druck, unterscheidet sich also wesentlich von der Schmelzkurve des $SO_2 \cdot 6H_2O$, die mit wachsendem Druck zunächst steigt, ein Maximum erreicht und dann wieder fällt. Der größere Wassergehalt des $CHCl_3$-Hydrades ist wahrscheinlich für diesen Unterschied verantwortlich.

Die Koordinaten der Schmelzkurve des $CHCl_3$-Hydrates gibt die Gleichung: $t = 2{,}2^0 - 0{,}001\,704\ p - 0{,}000\,002\,117\ p^2$.

Zur Berechnung der Volumenänderungen beim Schmelzen des $CHCl_3$-Hydrates mußten für die verschiedenen p,t-Kurven die Mengen der beigemischten Eutektikums bestimmt werden. Da die eutektische Lösung aber sehr wenig $CHCl_3$ enthält, so kann man unbedenklich für die Volumenänderungen beim Schmelzen des Eutektikums die von Bridgman bestimmten $\Delta\,v$-Werte des gewöhnlichen Eises einsetzen.

In den folgenden Tabellen sind die zur Berechnung der Volumenänderungen beim Schmelzen des $CHCl_3$-Hydrates nötigen Bestimmungsstücke angegeben:

Tabelle 1.

$p\,t$-Kurve	Menge Hydrat + Eutektikum	Erhitzungsgeschwindigkeit	$\Delta\,p$ für das Eutektikum	Berechnete Menge Eutek.
Nr. 1	11,245 g	0,10° pro Min.	— 234 kg/qcm	3,955 g
„ 2	11,551 „	0,12° „ „	— 286 „	5,010 „
„ 3	11,873 „	0,11° „ „	— 421 „	6,702 „
„ 4	10,901 „	0,12° „ „	— 368 „	4,798 „
„ 5	11,415 „	0,12° „ „	— 488 „	6,198 „
„ 6	10,842 „	0,12° „ „	— 322 „	4,280 „

Tabelle 2.

$p\,t$-Kurve	Menge Hydrat	$\Delta\,p$ für das Hydrat	p	t	$(\Delta\,v)_{pt}$
Nr. 1	7,290 g	— 83 kg/qcm	145 kg/qcm	2,0°	— 0,0280 ccm/g
„ 2	6,541 „	— 124 „	365 „	1,2°	— 0,0362 „
„ 3	5,171 „	— 150 „	625 „	0,1°	— 0,0509 „
„ 4	6,103 „	— 248 „	960 „	— 1,8°	— 0,0629 „
„ 5	5,217 „	— 290 „	1390 „	— 4,2°	— 0,0753 „
„ 6	6,562 „	— 420 „	1740 „	— 6,4°	— 0,0848 „

Man sieht, daß auch hier wie bei anderen Stoffen, z. B. Eis, die unter Volumenkontraktion schmelzen, die Volumenänderung mit steigendem Druck größere negative Werte annimmt.

4. Über die Menge der eingeschlossenen Gase im Eis bei der spontanen Kristallisation der gesättigten wäßrigen Lösungen von O_2, N_2 und CO_2.

Kühlt man eine bei 0° und einer Atmosphäre gesättigte Lösung von CO_2, N_2 oder O_2 in frisch destilliertem Wasser ab, so werden reichliche Mengen von Gas, besonders von CO_2 während der Eisbildung entwickelt. Diese Beobachtung entspricht der Tatsache, daß die Löslichkeit von Gasen bei der Änderung des Aggregatzustandes des Lösungsmittels sich diskontinuierlich ändert.[1])

Es gibt jedoch Gase, deren gesättigte Lösungen sich in dieser Hinsicht ganz anders verhalten. Wird z. B. eine bei 0° gesättigte SO_2-Lösung zum Gefrieren gebracht, so werden keine Gasblasen entwickelt; dagegen tritt die Ausscheidung von $SO_2 \cdot 6H_2O$ ein.

Bekanntlich bekommt man bei langsamem Gefrieren von gashaltigem Wasser ein mit vielen Gasblasen durchsetztes Eis. Unterkühlt man aber die Gaslösung bis spontane Eisbildung eintritt, so scheidet sich das Eis in feinen Kriställchen aus und die sich entwickelnden Gasblasen können aufsteigen. Man kann das gebildete Eis abfiltrieren, mit luftfreiem destillierten Wasser von 0° waschen, auf Filtrierpapier trocknen und das im Eise vorhandene Gas analytisch bestimmen.

Für die CO_2-Analyse wurde das Präparat in eine Flasche gebracht und die Luft vollständig durch CO_2-freie Luft verdrängt. Nach dem Auftauen des Eises wurde die in der wäßrigen Lösung vorhandene Kohlensäure durch Titration mit einer verdünnten Na_2CO_3-Lösung nach den Angaben von Klut[2]) bestimmt.

[1]) Tammann, Heterogene Gleichgewichte, S. 170, 1924.

[2]) „Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle", S. 79, 1922.

Für die O_2-Analyse wurde das Eis in eine auf -5^0 abgekühlte Saugflasche gebracht, die Flasche evakuiert und dann mit H_2 gefüllt. Nach dem Auftauen des Eises wurde nach den Angaben von KLUT[1]) und TREADWELL[2]) der Sauerstoff durch $Mn(OH)_2$ gebunden und das gebildete MnO_2 jodometrisch bestimmt.

Die so erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Gleichzeitig sind auch die Löslichkeiten der betreffenden Gase in Wasser bei 0^0 angegeben.

Gas	Menge Eis	Menge Gas im Kilo Eis bei 0^0 und 760 mm		Löslichkeit des Gases im Liter H_2O bei 0^0
O_2	82,81 g	5,04 ccm	7,20 mg	48,9 ccm
	68,94 „	5,28 „	7,55 „	
	63,32 „	5,32 „	7,60 „	
CO_2	75,63 g	4,48 ccm	8,80 mg	17,13 ccm
	66,86 „	4,72 „	9,27 „	

Man sieht, daß eine bei 0^0 und einer Atmosphäre gesättigte O_2-Lösung beim Gefrieren rund 90%, und die entsprechende CO_2-Lösung 99,7% von dem aufgelösten Gas abgibt.

Für N_2 läßt sich mangels einer empfindlichen Bestimmungsmethode eine derartige Analyse nicht durchführen.

5. Die Impfwirkung des Eises in gesättigten SO_2-Lösungen.

Obwohl es festgestellt wurde, daß CO_2, N_2 und O_2 bei Temperaturen bis -40^0 und Gasdrucken von einer Atmosphäre nicht merklich von Eis aufgenommen wurden, so kann doch Eis größere Mengen SO_2 unter Hydratbildung aufnehmen. Um das Auftreten der eutektischen Lösung zu vermeiden, muß der Versuch bei etwa $-7{,}5^0$ ausgeführt, und auch das SO_2 auf diese Temperatur vorgekühlt werden. Die Bildung des Hydrates kann man durch Bestimmung der Dissoziationsspannung bei einer bestimmten Temperatur nachweisen.

Es wurden z. B. 15 g Eis mit SO_2 bei $-7{,}5^0$ und einer Atmosphäre gesättigt; darauf wurde die Dissoziationsspannung des Präparates durch dreimaliges Abpumpen des Dampfes und Messen des Gleichgewichtsdrucks zu

1. 158 mm
2. 157 mm
3. 157 mm bestimmt.

---

[1]) „Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle", S. 89, 1922.

[2]) *Z. analyt. Chem.* **2** (1922), 667.

Nach der festgelegten Dreiphasenkurve[1]) des $SO_2 \cdot 6H_2O$ beträgt die Dissoziationsspannung bei $-7{,}5^0$ 160 mm. Hiermit ist also die Bildung des $SO_2 \cdot 6H_2O$ direkt aus Eis und SO_2-Gas nachgewiesen.

Diese Tatsache, daß aus Eis und SO_2-Gas das Hydrat sich leicht bildet, erklärt die überraschende Impfwirkung des Eises, die man bei gesättigten SO_2-Lösungen bis $+6^0$ beobachten kann. Da Eis und $SO_2 \cdot 6H_2O$ nicht isomorph sind, dürfte eine Impfwirkung nicht auftreten. Da aber an der Grenze von Eis und SO_2-Lösung das Hydrat spontan entsteht, so wird eine Impfwirkung vorgetäuscht.

6. Das Kohlensäurehydrat ($CO_2 \cdot 6H_2O$).

Da Kohlendioxyd und Wasserdampf Bestandteile unserer Atmosphäre sind, so war es wünschenswert, die Bildungsbedingungen des CO_2-Hydrates näher zu untersuchen und gleichzeitig festzustellen, ob dieses Hydrat sich eventuell in höheren Schichten der Atmosphäre vorfinden kann. Hierzu muß man das Zustandsdiagramm des Systems CO_2—H_2O, insbesondere den Verlauf der Dreiphasenkurve, auf der das Hydrat im Gleichgewicht ist mit Eis und Dampf, genau kennen.

Messungen über die Dissoziationsspannung des CO_2-Hydrates sind schon bei verschiedenen Temperaturen von Villard[2]) und Wroblewski[3]) gemacht worden, aber leider liegt die tiefste Temperatur, bei der sie noch Messungen vornahmen, bei $-6{,}0^0$. Die beiden Autoren haben das Hydrat durch Kompression von CO_2 mit H_2O in einem Cailletetapparat und eine darauffolgende Expansion dargestellt. Unter diesen Umständen bildete sich das Hydrat in Form einer dünnen Reifschicht an der zuvor benetzten Glaswand. Es wurde dann für verschiedene Temperaturen der Druck gemessen, bei dem das Hydrat sich bildete bzw. verschwand. Diese Versuche lassen sich jedoch nicht bei tieferen Temperaturen wiederholen, da das Wasser dann zu Eis erstarrt.

a) Messungen der Dissoziationsspannung des $CO_2 \cdot 6H_2O$ bei niedrigen Temperaturen.

Um die Dissoziationsspannungen des $CO_2 \cdot 6H_2O$ zu niedrigen Temperaturen zu verfolgen, wurde das Hydrat dargestellt nach den Angaben von Hempel und Siedel.[4]) Diese Verfasser haben CO_2-

[1]) Vgl. S. 9.
[2]) *Ann. Chim. et Phys.* (7) **11** (1897), 289.
[3]) *Ann. Phys. u. Chem.* **17** (1882), 118.
[4]) *Ber.* **31** (1898), 2998.

Schnee und Wasser in einem Glasrohr zugeschmolzen, darauf das Gemisch langsam erwärmt, bis zwei flüssige Schichten sich gebildet hatten, und dann langsam abgekühlt, bis das Hydrat sich bei etwa 0° ausschied.

Bei den angestellten Versuchen haben die Glasrohre den Druck meistens nicht ausgehalten. Daher wurde folgendermaßen verfahren: In ein Glasrohr wurden etwa 20 g CO_2-Schnee gestopft und schichtweise Wassertropfen nachgefüllt, deren Gesamtgewicht etwa 4 g betrug. Das Glasrohr wurde mit einem Kork versehen, in dem ein kleines Loch gebohrt war, und dann in eine Stahlbombe eingeschlossen, in deren Bohrung das Glasrohr genau paßte. Darauf wurde die Stahlbombe auf 10° erwärmt und langsam im Eiswasser und später in einer Kältemischung von —15° unter Schütteln abgekühlt. Schließlich wurde die Bombe im CO_2-Schnee gekühlt und schnell geöffnet. Das Glasrohr mit dem $CO_2 \cdot 6H_2O$ und überschüssigen CO_2-Schnee wurde herausgenommen und an ein mit der Luftpumpe verbundenes Manometer angeschlossen. Um den überschüssigen CO_2-Schnee zu verdampfen, wurde das Glasrohr in ein Alkohol-CO_2-Schnee-Bad von —36° gebracht und die sich entwickelnde Kohlensäure abgelassen. Schließlich wurde noch CO_2 abgepumpt, bis der Druck auf etwa 80 mm gefallen war. Das Gleichgewicht stellte sich langsam im Laufe von $1^1/_2$ Stunden ein, weil das Hydrat bei der CO_2-Abgabe von einer Eisschicht eingekapselt wurde. Für die anderen Messungen bei —20°, —24°, —29° und —43° wurde daher immer frisch dargestelltes Hydrat angewandt.

Die gemessenen Dissoziationsspannungen sind in der folgenden Tabelle zu finden:

Temperatur	Dissoziationsspannungen des $CO_2 \cdot 6H_2O$
— 20°	106,4 cm
— 24°	75,5 „
— 29°	48,6 „
— 36°	19,5 „
— 43°	9,2 „

Diese und die von Villard und Wroblewski unter 0° bestimmten Drucke der Dreiphasenkurve liegen auf einer logarithmischen Geraden, wenn man die Logarithmen der Dissoziationsdrucke in Atmosphären in Abhängigkeit von der Temperatur darstellt.

Die Gleichung dieser Geraden lautet:

$$t = 22{,}0\ (\log p - 1{,}0909).$$

Auch für andere Gashydrate gelten analoge Gleichungen wie für das CO_2-Hydrat. Diese Gleichungen sind im folgenden zusammengestellt:

I.	$Ar \cdot (5—6)H_2O$:	$t = 19{,}6\ (\log p - 2{,}00)$.
II.	$Kr \cdot 5H_2O$:	$t = 21{,}2\ (\log p - 1{,}1698)$.
III.	$CO_2 \cdot 6H_2O$:	$t = 22{,}0\ (\log p - 1{,}0909)$.
IV.	$N_2O \cdot 6H_2O$:	$t = 19{,}4\ (\log p - 0{,}9795)$.

Man ersieht aus diesen Gleichungen, daß die logarithmischen Geraden für die Dreiphasenkurven von Eis, Dampf und den folgenden Gashydraten: $Ar \cdot (5—6)H_2O$, $Kr \cdot 5H_2O$, $CO_2 \cdot 6H_2O$ und $N_2O \cdot 6H_2O$ einander parallel verlaufen, da der Richtungskoeffizient annähernd der gleiche ist.

Es gibt noch eine zweite Gruppe von Gashydraten, deren Dreiphasenkurven von Eis, Dampf und Hydrat einer analog gebauten logarithmischen Gleichung gehorchen, die aber einen anderen Koeffizienten besitzt:

I.	$Br_2 \cdot 10H_2O$:	$t = 43{,}0\ (\log p + 0{,}2465)$.
II.	$Cl_2 \cdot 8H_2O$:	$t = 49{,}0\ (\log p + 0{,}4707)$.
III.	$SO_2 \cdot 6H_2O$:	$t = 41{,}6\ (\log p + 0{,}4904)$.

b) Die Bedingungen der spontanen Bildung des CO_2-Hydrates.

Bei Temperaturen und Drucken, die unterhalb der festgesetzten Dreiphasenkurve liegen, ist das CO_2-Hydrat in Berührung mit Eis beständig. Damit ist aber nicht gesagt, daß wenn die Temperatur unter diese Kurve sinkt, die Bildung von $CO_2 \cdot 6H_2O$ aus Wasserdampf und CO_2-Gas eintreten muß. Die Bedingungen der spontanen Entstehung des Hydrates sind noch zu ermitteln.

Leitet man trockenes Kohlendioxyd durch eine H_2SO_4-Lösung von 78% bei 10^0, so sollte der Partialdruck des Wasserdampfes in diesem Dampfgemisch 0,3 mm betragen. Läßt man das mit Wasserdampf beladene CO_2 durch ein auf -25^0 abgekühltes Glasrohr streichen, so bilden sich im Laufe von zwei Stunden keine Kristalle des $CO_2 \cdot 6H_2O$, obwohl die Temperatur und der Druck unter der Dreiphasenkurve des Hydrates liegen. Auch wenn die Temperatur des Bades auf -30^0 erniedrigt wird, entstehen im Laufe von zwei Stunden keine Hydratkristalle.

Hieraus geht hervor, daß die Kernzahl des CO_2-Hydrates in der Dampfphase eine sehr kleine ist. Die Bildung aus feuchtem

CO_2 kann also nur bei erheblicher Unterkühlung des Gasgemisches unter die Dissoziationskurve des Hydrates vor sich gehen.

Auch an der Grenze von Eis und CO_2 bilden sich bei den folgenden Temperaturen: -25^0, -40^0, -50^0 und -60^0 keine merklichen Mengen von Hydrat; denn feuchtes Filtrierpapier mit einer Oberfläche von 1230 qcm, dessen Wasser im Vakuum eingefroren wurde, und dann mit CO_2 von Atmosphärendruck in Berührung gebracht wurde, absorbierte im Laufe von etwa zwei Stunden keine merklichen Mengen von CO_2; dagegen schließt Eis bei seiner Bildung aus CO_2-haltigem Wasser geringe Mengen von CO_2 ein (s. S. 22).

Die spontane Bildung des $CO_2 \cdot 6H_2O$ tritt, wie auch die Versuche von Hempel und Siedel gezeigt haben, am leichtesten ein an der Berührungsgrenze von Eis und flüssigem Kohlendioxyd.

7. Über die Möglichkeit des Auftretens von Gashydraten in höheren Schichten der Atmosphäre.

Von den verschiedenen in unserer Atmosphäre vorhandenen Gasen sind jetzt Hydrate nur von CO_2[1]), Ar[2]) und Kr[3]) dargestellt worden. Die Versuche von Villard und Wroblewski, die Hydrate von N_2, O_2, H_2 und CO in der üblichen Weise, nämlich durch Kompression und darauffolgende Expansion zu erhalten, hatten keinen Erfolg.

Da es de Forcrand und auch Villard ohne Zweifel geglückt ist, die Hydrate von den zwei Edelgasen Ar und Kr durch Kompression mit Wasser zu erhalten, so darf man wohl annehmen, daß die Hydrate von den gewöhnlichen Gasen wie O_2, N_2 und H_2 auch existieren, aber wahrscheinlich erst bei sehr großen Drucken und verhältnismäßig niedrigen Temperaturen erhalten werden können.

Um einen Überblick über die Stabilitätsbedingungen der Gashydrate von CO_2, Ar und Kr bei niedrigen Temperaturen zu bekommen, sind in Fig. 10 die verschiedenen Dreiphasenkurven, auf denen die betreffenden Gashydrate mit Eis und Dampf im Gleichgewicht sind, aufgezeichnet.

Wenn jetzt noch die Drucktemperaturkurve der Erdatmosphäre bekannt ist, so ist es möglich, die Höhe der Atmosphäre anzugeben, in der die Bildung eines Gashydrates eintreten könnte.

---

[1]) *Ann. Chim. et Phys.* **7** (1897), 353.

[2]) und [3]) *C. R.* **176** (1923), 355.

In Fig. 10 sind deshalb auch durch die gestrichelte Kurve AB für verschiedene Höhen der Erdatmosphäre die zugehörigen Drucke und die ihnen entsprechenden Temperaturen angegeben.[1])

Die Bildung eines Gashydrates wird möglich in Höhen, deren p, t-Werte auf dem Flächenstück zwischen der p, t-Kurve der Atmosphäre und der Dissoziationskurve des betreffenden Gashydrates liegen.

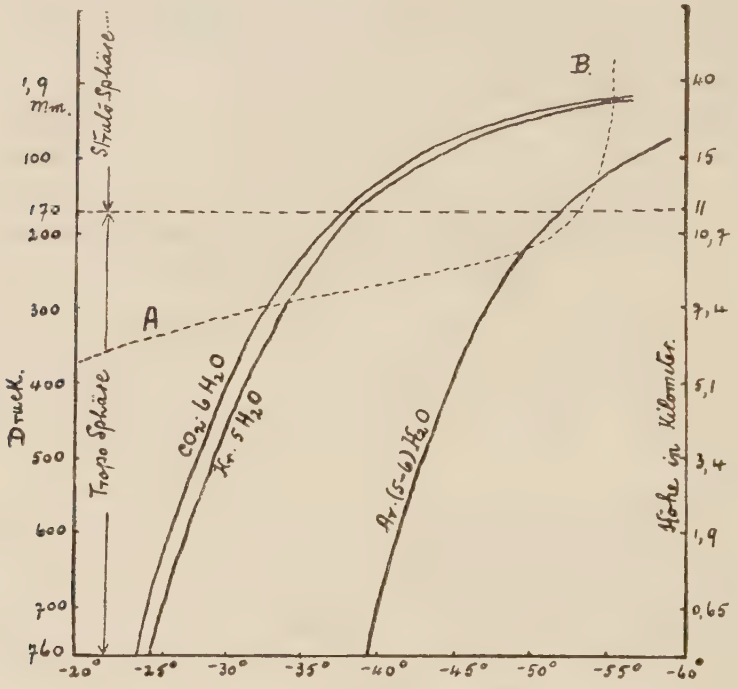

Fig. 10.

Wenn die Atmosphäre nur aus CO_2 und Wasserdampf bestände, so würden in Höhen von 7,4 bis 30 km sich Wolken aus Kohlensäurehydrat bilden können; für den Fall, daß die Atmosphäre nur aus Ar und Wasserdampf bestände, könnte die Bildung von Wolken aus Argonhydrat in Höhen von 9 bis 12,5 km stattfinden.

In der folgenden Tabelle sind für die Gase CO_2, Ar und Kr ihre Partialdrucke an der Erdoberfläche, sowie in einer Höhe von 11 km, d. i. an der Grenze von Tropo- und Stratosphäre, angegeben.

---

[1]) Wegener, Thermodynamik der Atmosphäre, S. 41, 130. 1911.

Gas	Partialdruck an der Erdoberfläche	Partialdruck des Gases in einer Höhe von 11 km Dort herrsch. Temp. – 53°	Dissoziationsdruck für das Gashydrat bei — 53°
CO_2	0,23 mm	0,05 mm	36,5 mm
Ar	7,12 „	1,59 „	150,2 „
Kr	0,01 „	0,002 „	35,5 „

An dieser Grenze beträgt die Temperatur —53° und der Druck 170 mm. Da dieser Wert von p (bzw. t) einem Zustandspunkt entspricht, der unterhalb der Dissoziationskurven für alle drei Hydrate liegt, so sind die Bedingungen für Hydratbildung an dieser Grenze verhältnismäßig am günstigsten.

Man sieht aber aus der letzten Spalte der obigen Tabelle, daß in der Höhe von 11 km der Partialdruck des Kohlendioxyds nur $^1/_{730}$ von dem Dissoziationsdruck des CO_2-Hydrates bei —53° beträgt und für Argon nur $^1/_{100}$ von dem Dissoziationsdruck des Argonhydrates. Beim Krypton liegen die Verhältnisse noch ungünstiger wie beim Kohlendioxyd. Selbst an der Grenze von Tropo- und Stratosphäre, wo die Bedingungen für Hydratbildung verhältnismäßig günstig sind, ist demnach für die Gase CO_2, Ar und Kr eine Hydratbildung unmöglich.

Nur wenn in der Stratosphäre eine ausgeprägte Schichtung nach dem spezifischen Gewicht stattfände, würde man noch eine Hydratbildung erwarten können, denn in diesem Fall würde in gewissen Höhen der Atmosphäre der Partialdruck eines Gases annähernd gleich dem dort herrschenden Gesamtdruck werden. Diese Bildung würde noch leichter möglich sein, wenn in höheren Schichten der Stratosphäre mit sinkendem Druck die Temperatur stärker abnehme wie in Fig. 10 angegeben ist. Doch ist es immerhin sehr fraglich, ob, wenn auch die Bedingungen der Entstehung erfüllt sind, die Bildung wirklich eintritt, denn in einer sehr verdünnten Mischung von CO_2 und Wasserdampf oder Ar und Wasserdampf wäre die spontane Bildung eines Kristallisationszentrums des entsprechenden Hydrates ein sehr unwahrscheinliches Ereignis, auch wenn die thermodynamischen Stabilitätsbedingungen für das betreffende Hydrat erfüllt sind.

8. Zusammenfassung.

1. Es wurde durch Messung der Dissoziationsspannung in Abhängigkeit von der Menge der Phasen bewiesen, daß das aus wäßriger Lösung auskristallisierte SO_2-Hydrat eine Kristallart singulärer

Zusammensetzung ist. Die erhaltenen Werte für die Gleichgewichtsdrucke liegen in Übereinstimmung mit den Messungen Roozebooms auf zwei logarithmischen Geraden, die sich beim Quadrupelpunkt von $-2{,}6^0$ schneiden.

2. Es wurde mittelst des Druckapparates eine neue Analysenmethode ausgearbeitet, nach der man die Zusammensetzung eines aus wäßriger Lösung auskristallisierten Gashydrates bestimmen kann, trotz der Unmöglichkeit, dasselbe trocken und analysenrein zu erhalten.

Nach dieser Methode ergab sich die Zusammensetzung des SO_2-Hydrates zu $SO_2 \cdot 6H_2O$ in Übereinstimmung mit Villard, aber im Gegensatz zu Roozeboom und vielen anderen.

3. Die Schmelzkurven des $SO_2 \cdot 6H_2O$ und des Eutektikums wurden zu höheren Drucken verfolgt. Das Maximum der Schmelzkurve des $SO_2 \cdot 6H_2O$ liegt bei etwa 3100 kg/qcm und $18{,}5^0$.

Das Eutektikum hat fast das gleiche Δv wie Eis I; seine Schmelzkurve verläuft beinahe parallel der Schmelzkurve des Eises I.

4. Die Schmelzkurve des $CHCl_3$-Hydrates sowie die des dazugehörigen Eutektikums wurden bis zu Drucken von 2000 kg/qcm verfolgt. Die erste fällt mit steigendem Druck, da das Hydrat ein negatives Δv hat. Die Werte für die Volumenänderung beim Schmelzen des Hydrates wurden berechnet.

5. Es wurde gezeigt, daß die gewöhnlichen Gase N_2, O_2 und CO_2 nicht von Eis aufgenommen werden; dagegen schließt das Eis bei der spontanen Kristallisation aus gesättigten Gaslösungen kleine Mengen Gas ein. Für O_2 und CO_2 wurde das im Eis vorhandene Gas analytisch bestimmt.

6. Es wurde festgestellt, daß SO_2 im Gegensatz zu CO_2 bei Temperaturen unterhalb der eutektischen Temperatur von Eis unter Hydratbildung lebhaft aufgenommen wird. In dieser Tatsache liegt eine Erklärung für die überraschende Impfwirkung des Eises in gesättigten SO_2-Lösungen.

7. Die Dreiphasenkurve des $CO_2 \cdot 6H_2O$ wurde zu tieferen Temperaturen verfolgt und die Bedingungen für die spontane Bildung des Hydrates ermittelt.

8. Überlegungen über den Verlauf der Gleichgewichtskurven der Gashydrate: $CO_2 \cdot 6H_2O$, $Ar \cdot (5\text{-}6)H_2O$, $Kr \cdot 5H_2O$ und der

Drucktemperaturkurve der Atmosphäre, ergeben, daß das Auftreten dieser Gashydrate in höheren Schichten der Atmosphäre sehr unwahrscheinlich ist.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann, auf dessen Anregung ich diese Arbeit unternahm, für sein stetes förderndes Interesse an derselben, sowie für das mir immer bewiesene liebenswürdige Entgegenkommen meinen innigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Gideon J. R. Krige, Sohn des Sekretärs J. D. Krige, bin am 6. August 1898 in Lady-Brand, Oranje Freistaat, Süd-Afrika, geboren. Ich bin burischer Nationalität und Bürger der Union von Süd-Afrika.

Meine Schulbildung genoß ich anfangs auf dem Realgymnasium in Cradock und später auf dem Realgymnasium in Stellenbosch, welches ich im Dezember 1915 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im Februar 1916 bezog ich die Universität Stellenbosch, wo ich mich während der Zeit 1916—1919 dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie, widmete.

Im Dezember 1919 erwarb ich an der obengenannten Universität den Grad „Master of Science". Bis Juni 1920 beschäftigte ich mich mit selbständigen chemischen Untersuchungen. Anschließend bekleidete ich bis Juni 1921 eine Assistentenstelle am allgemeinchemischen Institut. Zum Beginn des W.-S. 1921—1922 setzte ich mein Studium in Deutschland an der Universität Göttingen fort.

Während meiner Studienzeit habe ich die Vorlesungen und Praktika der folgenden Professoren und Dozenten besucht:

In Stellenbosch: C. van der Merwe, D. du Toit, B. van der Riet, W. Malherbe, A. Bartmann, E. Stegmann, W. Joubert, J. Jackson, H. Notcutt, E. Langenhorst.

In Göttingen: G. Tammann, A. Windaus, J. Franck, R. Pohl, O. Mügge, R. Zsigmondy, A. Coehn, A. Kötz, E. Wedekind, H. Remy und G. Jander.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu aufrichtigem und stetem Dank verpflichtet.